

SORAIA ZAIONCZ

**ESTUDO DO EFEITO DE PLASTIFICAÇÃO INTERNA DO PVC
QUIMICAMENTE MODIFICADO**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Química do Curso de Pós-Graduação em Química - Área de Concentração Química Orgânica, do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof.^a Dra. Sônia Faria Zawadzki

CURITIBA

2004

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE ABREVIATURAS , SIGLAS E SÍMBOLOS	xi
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xv
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Poli(cloreto de vinila) - PVC: um breve histórico.....	1
1.2. Polimerização do monômero cloreto de vinila.....	2
1.2.1. Processos	2
1.2.2. Aspectos morfológicos relacionados aos processos de polimerização.....	4
1.2.3. Relação entre estrutura e cristalinidade	6
1.2.3.1. Taticidade	6
1.2.3.2. Grupo lateral	6
1.3. PVC e suas formulações	7
1.3.1. Propriedades.....	7
1.3.2. Principais aplicações.....	8
1.3.2.1. Embalagens.....	8
1.3.2.2. Calçados.....	8
1.3.2.3. Construção civil	9
1.4. Plastificantes	10
1.4.1. Propriedades dos plastificantes	11

1.4.1.1. Características essenciais	11
1.4.1.2. Características desejáveis	12
1.4.2. Classificação dos plastificantes	12
1.4.2.1. Quanto a estrutura química	12
1.4.2.2. Quanto a forma de aplicação	13
1.4.2.3. Quanto a forma de incorporação à resina	14
1.4.2.4. Quanto a compatibilidade	14
1.4.2.5. Quanto a eficiência de atuação.....	16
1.4.3. Ftalatos.....	16
1.4.3.1. Ftalatos de uso geral	19
1.4.3.2. Ftalatos de alto poder de solvatação	19
1.4.4. O efeito plastificante	19
1.4.5. Mecanismos de plastificação	20
1.5. Estabilidade do PVC	21
1.5.1. Mecanismo de degradação do PVC	22
1.5.2. Avaliação da estabilidade térmica do PVC	23
1.6. Modificação do PVC	24
1.7. Reciclagem	26
1.7.1. Reciclagem mecânica	27
1.7.2. Reciclagem química	28
1.7.3. Reciclagem energética	28
1.8. Toxicidade do PVC e de suas composições	28
 2. OBJETIVOS	 31
 3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	 32
3.1. Reagentes e solventes	32
3.2. Equipamentos	32
3.3. Técnicas empregadas	33
3.3.1. Reações de substituição nucleofílica do PVC	33
3.3.1.1. Utilizando KOH como base	33

3.3.1.2. Utilizando solução etanólica de KOH	33
3.3.1.3. Utilizando solução aquosa de NaOH	33
3.3.1.4. Utilizando o sistema acetato de potássio/anidrido acético.....	34
3.3.1.5. Hidrólise ácida do produto PVC-Ac	34
3.3.1.6. Utilizando ácido mercaptoacético	35
3.3.1.7. Utilizando mercaptoetanol	35
3.3.2. Reações de substituição acíclica	36
3.3.2.1. Utilizando o produto PVC-SH2	36
3.3.2.2. Utilizando o produto PVC-SH7	36
3.3.3. Caracterização dos produtos de substituição	37
3.3.3.1. Dosagem dos grupamentos hidroxila	37
3.3.3.2. Determinação da massa molar	38
3.3.3.3. Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial - DSC.....	38
3.3.3.4. Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier- FTIR	39
 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	 40
4.1. Caracterização do PVC.....	40
4.1.1. Caracterização por FTIR.....	40
4.1.2. Determinação da massa molar	41
4.1.3. Determinação da temperatura de transição vítrea	44
4.2. Reações de substituição nucleofílica de 2ª ordem – S _N 2.....	46
4.2.1. Substituição nucleofílica utilizando KOH	46
4.2.2. Substituição nucleofílica utilizando solução aquosa de NaOH.....	49
4.2.3. Substituição nucleofílica utilizando acetato de potássio/anidrido acético	50
4.2.3.1. Obtenção do produto de substituição PVC-Ac.....	50
4.2.3.2. Tentativa de obtenção do produto de hidrólise do PVC-Ac.....	53
4.2.4. Substituição nucleofílica utilizando tióis bifuncionais	54
4.2.4.1. Substituição nucleofílica utilizando ácido mercaptoacético.....	54
4.2.4.2. Substituição nucleofílica utilizando mercaptoetanol	57

4.3. Reações de substituição acílica	60
4.3.1. Utilizando o produto PVC-SH2	60
4.3.2. Utilizando o produto PVC-SH7	63
5. OBSERVAÇÕES E CONCLUSÕES	67
6. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	68
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática da formação do poli(cloreto de vinila) (PVC)	2
Figura 2 – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de uma amostra de PVC polimerizado por suspensão.....	4
Figura 3 - Representação esquemática de um cristalito de PVC	5
Figura 4 - Principais aplicações do PVC no Brasil	9
Figura 5 - Representação esquemática da plastificação de misturas de PVC com plastificantes	15
Figura 6 – Estruturas de alguns dos ftalatos mais utilizados na indústria do PVC.....	18
Figura 7 - Esquema do modo de atração, por interação dipolo-dipolo, entre duas cadeias do PVC	20
Figura 8 - Mecanismo de plastificação do PVC segundo Doolittle	21
Figura 9 – Mecanismo de degradação do PVC e suas etapas	22
Figura 10 - Tempo aproximado de vida em serviço de produtos de PVC, em função do percentual de aplicação	26
Figura 11 – Espectro de infravermelho (FTIR) do PVC puro	40
Figura 12 – Mecanismo de separação por GPC	41
Figura 13 – Variação da massa molar com o volume de eluição em GPC	42
Figura 14 – Distribuição da massa molar do PVC não modificado	43
Figura 15 – Métodos de determinação de T_g em curvas de DSC	45

Figura 16 – Curva de DSC obtida para o PVC não modificado (10 ⁰ C/min).....	45
Figura 17 – Espectro de infravermelho do produto da reação de substituição nucleofílica utilizando KOH (PVC-OH 2)	47
Figura 18 - Esquema representativo da obtenção do produto PVC-OH2	47
Figura 19 – Modelo proposto para a rota alternativa de obtenção do PVC-OH.....	50
Figura 20 – Representação esquemática da reação utilizando o sistema acetato de potássio/anidrido acético.....	50
Figura 21 – Espectro de infravermelho do produto PVC-Ac	51
Figura 22 – Distribuição da massa molar do produto PVC- Ac	52
Figura 23 – Curva de DSC obtida para o produto PVC-Ac.....	53
Figura 24 – Representação esquemática da tentativa de hidrólise do PVC-Ac.....	53
Figura 25 – Representação esquemática da reação com ácido mercapto acético.....	54
Figura 26 – Espectro de infravermelho do produto PVC-SH2	55
Figura 27 – Distribuição da massa molar do produto PVC-SH2	56
Figura 28 – Curva de DSC obtida para o produto PVC-SH2	56
Figura 29 - Representação esquemática da reação de substituição nucleofílica com mercaptoetanol.....	57
Figura 30 – Espectro de infravermelho do produto PVC-SH7	58
Figura 31 - Distribuição da massa molar do produto PVC-SH7	59
Figura 32 – Curva de DSC obtida para o produto PVC-SH7	59

Figura 33 – Representação esquemática da reação de formação do produto PVC-SE.....	60
Figura 34 - Espectro de infravermelho do produto PVC-SE	61
Figura 35 – Distribuição da massa molar do produto PVC-SE	62
Figura 36 – Curva de DSC obtida para o produto PVC-SE	63
Figura 37 – Representação esquemática da reação de formação do produto PVC-ACIL.....	64
Figura 38 – Espectro de infravermelho do produto PVC-ACIL	64
Figura 39 – Curva de DSC obtida para o produto PVC-ACIL	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Teste de solubilidade do produto PVC-OH 2	48
Tabela 2 – Variação das condições experimentais da reação de substituição nucleofílica, utilizando solução etanólica de KOH.....	49
Tabela 3 – Valores de temperatura de transição vítrea para o PVC puro e derivados.....	66

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ΔC_p : variação da capacidade calorífica

ASTM: American Society Testing Materials

BBP: ftalato de butila e benzila

DIBP: ftalato de diisobutila

DOP: ftalato de dioctila

DPVC: poli(cloreto de vinila) desidroclorado

DSC: calorimetria exploratória diferencial

EVA: copolímero de etileno e acetato de vinila

f: fator de correção da solução de NaOH

FTIR: espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

GPC: cromatografia de permeação em gel

NBR: borracha de acrilonitrila e butadieno

PE: ponto de ebulição

PEG: polietileno glicol

PVAI: poli(álcool vinílico)

PVC: poli(cloreto de vinila)

PVC-Ac: produto da reação do poli(cloreto de vinila) com anidrido/ácido acético

PVC-acil: produto da reação do PVC-SH 7 com anidrido acético e piridina

PVC-OH 1: produto da reação do poli(cloreto de vinila) com KOH /THF

PVC-OH 2: produto da reação do poli(cloreto de vinila) com KOH /etanol

PVC-OH 5: produto da reação do poli(cloreto de vinila) com NaOH

PVC-OH 6: produto da reação do poli(cloreto de vinila) com KOH /etanol

PVC-OH 7: produto da reação do poli(cloreto de vinila) com KOH /etanol

PVC-OH 8: produto da reação do poli(cloreto de vinila) com KOH /etanol

PVC-OH 9: produto da reação do poli(cloreto de vinila) com KOH /etanol

PVC-OH: produto da reação de hidrólise do PVC-Ac

PVC-SE: produto da reação do PVC-SH 2 com etanol

PVC-SH 2: produto da reação do poli(cloreto de vinila) com ácido mercapto acético

PVC-SH 7: produto da reação do poli(cloreto de vinila) com mercapto etanol

Py: piridina

Tam: temperatura de amolecimento

Tg: temperatura de transição vítrea

TGA: análise termogravimétrica

THF: tetrahidrofurano

Tm: temperatura de fusão cristalina

UV: ultravioleta

V_e: volume de eluição

V_o: volume intersticial

V_p: volume do poro

RESUMO

A polimerização via radicais livres do monômero cloreto de vinila produz um polímero de coloração branca, rígido e quebradiço, o poli(cloreto de vinila), PVC. Atualmente, o PVC é o segundo termoplástico mais consumido em todo o mundo, principalmente no setor de embalagens, de calçados e de construção civil. O PVC pode ter suas características alteradas dentro de um amplo espectro de propriedades mediante a incorporação de aditivos, variando desde o rígido ao extremamente flexível, tornando-o o mais versátil dos termoplásticos. Dentre os aditivos que podem ser incorporados ao PVC, os plastificantes ocupam lugar de destaque, principalmente os ftalatos, por conferir a flexibilidade desejada. Estes aditivos, porém, têm sido considerados tóxicos e a substituição desse tipo de plastificante por outros, que não possam ser extraídos da matriz polimérica ou que apresentem baixa toxicidade tem sido alvo de interesse. Nesse trabalho foram obtidos derivados do PVC através de modificação química promovida por reações de substituição nucleofílica. Essas reações foram conduzidas visando a obtenção de produtos intermediários que pudessem sofrer novas reações e, dessa maneira fossem inseridos grupamentos pendentes na cadeia polimérica, os quais promovessem um efeito de plastificação interna. Foram utilizados os seguintes sistemas: KOH (PVC-OH1); KOH/etanol (PVC-OH2); NaOH 10% (m/V) (PVC-OH5); acetato de potássio/anidrido acético (PVC-Ac); ácido mercapto acético (PVC-SH2) e mercapto etanol (PVC-SH7). Os produtos foram caracterizados por: espectroscopia Na reação do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), cromatografia de permeação em gel (GPC), calorimetria exploratória diferencial (DSC), ensaios de solubilidade e, quando apropriado, determinação titulométrica do índice de hidroxila. Os dados experimentais permitiram concluir que os melhores resultados obtidos foram aqueles resultantes das reações em que foram utilizados tióis bifuncionais (ácido mercapto acético e mercapto etanol) como agente nucleofílico, tendo em vista que as condições empregadas favoreceram a formação de produtos de substituição. A partir da introdução destes grupamentos na cadeia do polímero, os produtos foram submetidos à novas reações de modificação química empregando os sistemas: etanol em meio ácido (PVC-SE) e anidrido acético/piridina (PVC-ACIL) respectivamente. Deste modo foi

possível a obtenção de materiais com diferentes características, no que diz respeito ao aspecto físico, às características de solubilidade e comportamento térmico. Através da análise de DSC, foi verificada uma redução de aproximadamente 30 °C na temperatura de transição vítrea (T_g) do produto PVC-ACIL quando comparado ao PVC não modificado. Este efeito foi atribuído ao afastamento das cadeias do polímero promovido pela introdução de grupamentos pendentes sugerindo o efeito de plastificação interna.

ABSTRACT

The vinyl chloride polymerization by radical reactions produces a white colored, rigid and brittle material named poly(vinyl chloride), PVC. Nowadays PVC is the second most consumed thermoplastic in all over the world, mainly for the packing section, footwear and building sectors. The polymer properties can be changed by the additive addition and it can be obtained different artifacts from the rigid to the extremely flexible appearance making it the most versatile of all thermoplastics. Among the additives used for PVC compositions, the plasticizers deserve some highlights, mainly the phthalate types due to the effects obtained. However, these additives have been considered as very toxic substances and their substitution for others that could not be extracted from the PVC matrix is the subject of many researches. In this work, we obtained PVC derivatives using chemical modifications by nucleophilic substitution reactions. These reactions were performed to introduce side groups at the main polymeric chain, what was expected to give an internal plasticizer effect. The chosen systems were the following: KOH (PVC-OH1); KOH/ethanol (PVC-OH2); NaOH 10% (w/V) (PVC-OH5); potassium acetate / acetic anhydride (PVC-Ac); mercaptoacetic acid (PVC-SH2) and mercaptoethanol (PVC-SH7). The products characterization were made using: Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR), gel permeation chromatography (GPC), differential scanning calorimetry (DSC), solubility tests and hydroxyl index determination. The experimental data indicated that the best results were obtained when bifunctional thiols were used (mercaptoacetic acid and mercaptoethanol) as nucleoflic agent considering that the experimental conditions promoted the substitution products formation. The products were submitted to another chemical reaction using appropriated conditions: ethanol in acid medium (PVC-SE) and acetic anhydride / pyridine (PVC-ACIL) respectively. It was possible to obtain materials with different characteristics, mainly the physical characteristics, solubility properties and thermal behavior. The DSC analysis showed a 30 °C glass transition temperature (T_g) reduction of the PVC-ACIL when compared to unmodified PVC. This effect was attributed to the polymer chain distancing, due to the lateral groups, suggesting an internal plasticizer effect.